

**DE10017903**

**Publication Title:**

Purification of acrylic acid, used as acid, salt or ester in polymer production, involves cooling crude melt in presence of water and washing crystal suspension with purified crystal melt in column with forced transport of crystals

**Abstract:**

Purifying crude acrylic acid melt by converting to a crude acrylic acid suspension by cooling, and separating from remaining residual melt in wash column. In purifying a crude melt of acrylic acid (I) containing (excluding water) \- 80 wt.% (I), \- 100 ppm weight acetic acid and \- 10 ppm weight propionic acid, a suspension of purer (I) crystals (IA) and less pure residual melt (II) is produced by cooling the crude melt in the presence of 0.20- 10 wt.% water with respect to (I); and, after optional mechanical separation of part of (II), (IA) are freed from (II) in a column operating with forced transport of (IA) by washing with a melt of purified (IA).

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 17 903 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 57/07**

⑳ Aktenzeichen: 100 17 903.7  
㉔ Anmeldetag: 11. 4. 2000  
㉕ Offenlegungstag: 18. 10. 2001

DE 100 17 903 A 1

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Eck, Bernd, 68519 Viernheim, DE; Baumann, Dieter,  
69190 Walldorf, DE; Heilek, Jörg, 69245  
Bammental, DE; Müller-Engel, Klaus Joachim, Dr.,  
76297 Stutensee, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Verfahren zur Reinigung einer Rohacrylsäureschmelze

⑤⑦ Verfahren zur Reinigung einer Rohacrylsäureschmelze, bei dem man die Rohacrylsäureschmelze unter Einwirkung von Kälte in eine aus Acrylsäurekristallen und Restschmelze bestehende Rohacrylsäuresuspension überführt und die Acrylsäurekristalle der Rohacrylsäuresuspension in einer Waschkolonne von verbliebener Restschmelze befreit, wobei die Erzeugung der Acrylsäurekristalle der Rohacrylsäuresuspension im Beisein von Wasser erfolgt, die Waschkolonne eine Waschkolonne mit erzwungenem Transport der Acrylsäurekristalle ist und als Waschflüssigkeit die Schmelze von in der Waschkolonne gereinigten Acrylsäurekristalle verwendet wird.

DE 100 17 903 A 1

## Beschreibung

[0001] Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung einer Rohacrylsäureschmelze, die, bezogen auf ihr Gewicht, in das in der Rohacrylsäureschmelze enthaltener Wasser nicht mit eingerechnet wird,

- 5  $\geq 80$  Gew.-% Acrylsäure  
und als von Acrylsäure verschiedene Verunreinigungen wenigstens  
 $\geq 100$  Gew.-ppm Essigsäure und  
 $\geq 10$  Gew.-ppm Propionsäure

enthält, bei dem man die Rohacrylsäureschmelze unter Einwirkung von Kälte in eine aus Acrylsäurekristallen und Restschmelze bestehende Rohacrylsäuresuspension überführt, wobei der Gewichtsanteil der Acrylsäurekristalle an von Acrylsäure verschiedenen Verunreinigungen kleiner und der Gewichtsanteil der Restschmelze an von Acrylsäure verschiedenen Verunreinigungen größer ist als der Gewichtsanteil der Rohacrylsäureschmelze an von Acrylsäure verschiedenen Verunreinigungen, von der Rohacrylsäuresuspension gegebenenfalls einen Teil der Restschmelze mechanisch abtrennt und die Acrylsäurekristalle der verbliebenen Rohacrylsäuresuspension in einer Waschkolonne von verbliebener Restschmelze befreit.

[0002] Acrylsäure, entweder für sich oder in Form ihrer Salze oder ihrer Ester, ist insbesondere zur Herstellung von Polymerisation für die verschiedensten Anwendungsgebiete (z. B. Klebstoffe, Superabsorber, Bindemittel) von Bedeutung.

[0003] Unter anderem ist Acrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von Propan, Propen und/oder Acrolein erhältlich. Dabei werden diese Ausgangsgase, in der Regel mit inerten Gasen wie Stickstoff,  $\text{CO}_2$  und/oder Wasserdampf verdünnt, im Gemisch mit Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über Übergangsmetallische Mischoxidkatalysatoren geleitet und oxidativ in ein Acrylsäure enthaltendes Produktgemisch umgewandelt. Durch Kondensation des Produktgemisches oder durch Aufnahme in ein geeignetes Absorptionsmittel (z. B. Wasser oder ein Gemisch aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl) kann eine Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasstrom erzielt werden (vgl. z. B. EP-A 297 445 und DE-PS 21 36 396).

[0004] Durch Entfernung des Absorptionsmittels (und gegebenenfalls zuvor erfolgte Desorption von einer geringen Absorptionsmittellöslichkeit aufweisende Verunreinigungen durch Abstreifen, z. B. mit Luft) über extraktive und/oder destillative Trennverfahren (z. B. Entfernung des Absorptionsmittels Wasser durch Destillation, azeotrope Destillation oder extraktive Abtrennung der Säure aus der wäßrigen Lösung und anschließende destillative Entfernung des Extraktionsmittels) und/oder nach Anwendung von sonstigen Trennschritten wird häufig eine Acrylsäure erhalten, die hier als Rohacrylsäure bezeichnet wird.

[0005] Diese Rohacrylsäure ist kein reines Produkt. Vielmehr enthält sie ein Spektrum verschiedener, für den gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellungsweg typischer, Verunreinigungen. Diese sind insbesondere Propionsäure, Essigsäure und niedermolekulare Aldehyde wie Acrolein, Methacrolein, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Benzaldehyd, Furfural und Crotonaldehyd. Je nach Herstellungsweg der Rohacrylsäure kann sie als weitere Verunreinigung auch Wasser enthalten. Ein weiterer typischer Bestandteil von Rohacrylsäuren sind Polymerisationsinhibitoren. Diese werden im Verlauf der zur Herstellung von Rohacrylsäure angewandten Trennprozesse zugesetzt, wo sie eine mögliche radikalische Polymerisation der  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Acrylsäure unterdrücken sollen, weshalb sie auch Prozeßstabilisatoren bezeichnet werden. Eine herausragende Position unter den Acrylsäure-Prozeßstabilisatoren nehmen Dibenzo-1,4-thiazin (PTZ), 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (4-OH-TEMPO) und p-Methoxyphenol (MEHQ) ein, die entweder jeweils für sich oder paarweise oder als Dreiergemisch Bestandteil von Rohacrylsäure sein können. Üblicherweise beträgt die Gesamtmenge an in Rohacrylsäure enthaltenen Polymerisationsinhibitoren, bezogen auf das Gewicht der Rohacrylsäure (wobei in der Rohacrylsäure enthaltendes Wasser nicht miteingerechnet wird) 0,1 bis 2 Gew.-%.

[0006] Weitere unerwünschte Begleiter von in kondensierter Phase befindlicher Acrylsäure sind die durch Michael-Addition von Acrylsäure an sich selbst sowie an das sich dabei bildende Acrylsäure-Dimere entstehenden Acrylsäure-Oligomere (Michael-Addukte). Während diese Verbindungen in frisch erzeugter Rohacrylsäure normalerweise so gut wie nicht enthalten sind (üblicherweise beträgt ihr Gewichtsanteil bezogen auf das wasserfrei gerechnete Gewicht der Rohacrylsäure  $< 0,01$  Gew.-%), entstehen sie in selbiger bei längerem sich selbst überlassen. Aus statistischen Gründen ist dabei die Bildung von Diacrylsäure von besonderer Bedeutung, wohingegen die Bildung höherer Acrylsäure-Oligomere (Trimere, Tetramere etc.) nur in einer untergeordneten Menge erfolgt.

[0007] Die Gesamtmenge an sonstigen in der Rohacrylsäure möglicherweise enthaltenen NebenkompONENTEN beträgt auf das wasserfrei gerechnete Gewicht der Rohacrylsäure in der Regel nicht mehr als 10 Gew.-%.

[0008] Unter Rohacrylsäure soll in dieser Schrift deshalb insbesondere solche Rohacrylsäure verstanden werden die, bezogen auf ihr wasserfrei gerechnetes Gewicht,

- 55  $\geq 80$  Gew.-% Acrylsäure,  
 $\geq 100$  Gew.-ppm bis  $\leq 15$  Gew.-% Essigsäure,  
 $\geq 10$  Gew.-ppm bis  $\leq 5$  Gew.-% Propionsäure  
bis zu 5 Gew.-% niedermolekulare Aldehyde,  
bis zu 3 Gew.-% Polymerisationsinhibitoren und  
60 0 bis 5 Gew.-% Acrylsäure-Oligomere (Michael-Addukte)  
enthält.

[0009] Damit umfaßt der hier verwendete Begriff Rohacrylsäure vor allem auch solche Rohacrylsäure, die, bezogen auf ihr wasserfrei gerechnetes Gewicht,

- 65  $\geq 90$  Gew.-% Acrylsäure,  
 $\geq 100$  Gew.-ppm bis  $\leq 5$  Gew.-% Essigsäure,  
 $\geq 10$  Gew.-ppm bis  $\leq 2$  Gew.-% Propionsäure  
bis zu 2 Gew.-% niedermolekularen Aldehyde,  
bis zu 2 Gew.-% Polymerisationsinhibitoren und

0 bis 3 Gew.-% Acrylsäure-Oligomere (Michael-Addukte)

enthält.

[0010] Nicht zuletzt umfaßt der hier verwendete Begriff Rohacrylsäure damit solche Rohacrylsäure, die, bezogen auf ihr wasserfrei gerechnetes Gewicht,

≥ 95 Gew.-% Acrylsäure,

≥ 100 Gew.-ppm bis ≤ 3 Gew.-% Essigsäure,

≥ 10 Gew.-ppm bis ≤ 2 Gew.-% Propionsäure

bis zu 2 Gew.-% niedermolekularen Aldehyde,

bis zu 2 Gew.-% Polymerisationsinhibitoren und

0 bis 2 Gew.-% Acrylsäure-Oligomere (Michael-Addukte)

enthält.

[0011] Bezogen auf die in der Rohacrylsäure enthaltene Menge an Acrylsäure enthalten die Rohacrylsäuren häufig kein Wasser, vielfach aber auch bis zu 5 Gew.-% oder bis zu 4 Gew.-% oder bis zu 3 Gew.-% an Wasser.

[0012] Von den in den vorgenannten Rohacrylsäuren neben Acrylsäure enthaltenen Bestandteilen erweisen sich die meisten im Rahmen einer Rohacrylsäureverwendung als nachteilig.

[0013] Würde eine solche Rohacrylsäure beispielsweise zur Herstellung von Estern aus C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanolen und Acrylsäure verwendet, würden in Nebenreaktionen auch die entsprechenden Essigsäure- und Propionsäureester gebildet, was die Ausbeute an gewünschtem Acrylsäureester, bezogen auf die eingesetzte Menge an Alkanol, mindert. Setzt man die im Beisein der niedermolekularen Aldehyde gebildeten Acrylsäureester zu radikalischen Polymerisationen ein, wirkt sich deren Gehalt an den niedermolekularen Aldehyden in der Regel z. B. insofern nachteilig aus, als sie z. B. die Induktionszeit von Polymerisationsreaktionen, d. h., den Zeitraum zwischen dem Erreichen der Polymerisationstemperatur und dem tatsächlichen Beginn der Polymerisation, beeinflussen. Ferner beeinflussen sie in der Regel den Polymerisationsgrad und können in den Polymerisaten auch Verfärbungen verursachen.

[0014] Vorgenannte Nachteile treffen normalerweise auch dann zu, wenn man die Rohacrylsäure unmittelbar als Acrylsäurequelle in Polymerisationen anwendet.

[0015] Zur Herstellung von Superabsorbent (= Massen zur Aufnahme von Wasser auf der Grundlage von Polyacrylsäure und deren Salzen) zu verwendende Acrylsäurequellen unterliegen insbesondere dem Erfordernis, möglichst keine Diacrylsäure und möglichst kein Dibenzo-1,4-thiazin enthalten zu dürfen, da beide Bestandteile entweder bei der Superabsorberherstellung (insbesondere Dibenzo-1,4-thiazin stört aufgrund seiner radikalische Polymerisationen extrem inhibierenden Wirkung bei der Herstellung von Superabsorbent empfindlich) oder beim Superabsorbergebrauch (Superabsorber finden insbesondere im Hygienebereich Verwendung (z. B. Babywindeln); der Abschluß der Superabsorberherstellung besteht in der Regel aus einer Hochtemperaturoberflächenvernetzung; bei den angewandten Vernetzungstemperaturen wird copolymerisierte Diacrylsäure unter Ausbildung von monomerer Acrylsäure wenigstens partiell rückgespalten (inverse Michael-Addition); ein erhöhter Gehalt an monomerer Acrylsäure ist in diesem Anwendungssektor jedoch nicht tolerabel) unerwünscht sind.

[0016] In der Praxis werden zur Weiterreinigung von Rohacrylsäure insbesondere rektifikative Trennoperationen angewendet (vgl. z. B. EP-A 722 926).

[0017] Nachteilig an diesen Trennverfahren ist, daß sie insbesondere zur Abtrennung der ähnlich wie Acrylsäure siedenden Bestandteile (z. B. Propionsäure) einen hohen Energieaufwand erfordern, da entweder unter hohen Rücklaufverhältnissen und/oder mit einer Vielzahl an theoretische Trennstufen aufweisenden Rektifikationskolonnen gearbeitet werden muß. Deshalb wurde z. B. auch schon versucht, durch geeignete Gestaltung des Gasphasenoxidaionsverfahrens an Propion- und/oder Essigsäure freie Acrylsäure zu synthetisieren (vgl. z. B. JP-A 11-35519 und EP-A 253 409). Darüber hinaus bedingt die thermische Beanspruchung bei rektifikativen Reinigungsverfahren in der Regel unerwünschte radikalische Polymerisation der Acrylsäure.

[0018] Als Alternative findet in jüngster Vergangenheit zunehmen die Verfahrensweise der Schmelzkristallisation zur Reinherstellung von Acrylsäure Interesse (vgl. z. B. EP-A 616 998). Ganz generell wird dabei die verunreinigte Rohacrylsäure(schmelze) durch Abkühlen partiell erstarrt. Entsprechend dem Phasengleichgewicht weisen die entstehenden Acrylsäurekristalle einen geringeren Verunreinigungsgehalt auf als die zurückbleibende flüssige Restschmelze. Abgeschwächt wird der vorstehend beschriebene, rein thermodynamisch bestimmte Trenneffekt durch Einschluß von Flüssigkeit während des Kristallisationsvorganges und durch die dem Feststoff nach einer Fest/Flüssig-Trennung noch anhaftende Restschmelze. Für das Erreichen hoher Reinheiten sind daher selbst bei eutektischen Systemen oftmals mehrere aufeinanderfolgende Kristallisationsstufen erforderlich. D. h., die in einer ersten Kristallisationsstufe gewonnenen Kristalle werden wieder aufgeschmolzen und einem neuen Kristallisationsschritt unterworfen usw. Nachteilig an einer solchen taktweisen Verfahrensweise ist, daß in jeder Stufe die Kristallisationswärme beim Ausfrieren ab- und beim anschließenden Aufschmelzen wieder zugeführt werden muß. Dies beeinträchtigt die Wirtschaftlichkeit kristallisativer Trennverfahren. Für eine wirtschaftliche Anwendung von Schmelzkristallisationsverfahren ist es deshalb von ganz entscheidender Bedeutung, mit möglichst wenigen Kristallisationsstufen eine möglichst hohe Reinheit der abgetrennten Kristalle zu erzielen.

[0019] Zur kristallisativen Reinigung von Rohacrylsäureschmelzen empfiehlt der Stand der Technik überwiegend Schichtkristallisationsverfahren (vgl. z. B. DE-OS 26 06 364, EP-A 616 998, EP-A 648 520 und EP-A 776 875).

[0020] Bei den Schichtkristallisationsverfahren wird das Kristallinat in Form zusammenhängender, fest enthaftender Schichten ausgefroren. Die Fest/Flüssig-Trennung erfolgt durch einfaches Abfließen lassen der Restschmelze. Anschließend wird das gereinigte Kristallinat aufgeschmolzen. Prinzipiell unterscheidet man zwischen "statischen" und "dynamischen" Schichtkristallisationsverfahren.

[0021] Bei den statischen Verfahren wird die zu reinigende Rohacrylsäureschmelze z. B. in Rohrbündel- oder modifizierte Plattenwärmeaustauscher eingefüllt und anschließend durch langsame Temperatursenkung auf der Sekundärseite teilweise erstarrt. Nach dem Ausfrieren wird die Restschmelze abgelassen und durch langsame Temperaturerhöhung anschließend zunächst stärker, später weniger stark verunreinigte Fraktionen aus der Kristallschicht abgeschmolzen, bis

schließlich Produkt mit hoher Reinheit abgeschmolzen wird. Dieser Vorgang wird in der Literatur mit Schwitzen bezeichnet. Statische Kristallisationsverfahren erzielen bei Rohacrylsäuren zwar in einer Kristallisationsstufe eine signifikante Reinigungswirkung. Von Nachteil ist jedoch die bei statischen Kristallisationsverfahren üblicherweise geringe Raum-Zeit-Ausbeute, da bei statischen Schmelzkristallisationen der Wärme- und Stofftransport zu den Abscheideflächen nur durch freie Konvektion erfolgt.

**[0022]** Kennzeichnend für die dynamische Schichtkristallisation von Rohacrylsäureschmelzen ist eine erzwungene Konvektion der Rohacrylsäureschmelze. Diese kann durch Umpumpen der Rohacrylsäureschmelze durch völdurchströmte Rohre (z. B. DE-OS 26 06 364), durch Aufgabe der Rohacrylsäureschmelze als Rieselfilm (z. B. EP-A 616 998) oder durch Einleiten von Inertgas in ein mit Schmelze gefülltes Rohr oder durch Pulsieren erfolgen.

**[0023]** Nachteilig an einer dynamischen Schichtkristallisationsreinigung von Rohacrylsäureschmelzen ist, daß die Reinigungswirkung innerhalb einer Kristallisationsstufe bei erhöhten Verunreinigungsgehalten der Rohacrylsäureschmelze nicht zu befriedigen vermag, weshalb die EP-A 616 998 zur Reinigung von Rohacrylsäureschmelzen die Anwendung einer Kombination von statischer und dynamischer Schichtkristallisation empfiehlt. Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist jedoch, daß sie in notwendiger Weise mehrerer Kristallisationsstufen bedarf. Eine gewisse Verbesserung kann zwar durch Anwendung der in der DE-A 37 08 709 empfohlenen Waschung der abgeschiedenen Kristallschichten mit reineren Schmelzfractionen bewirkt werden. Aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche der abgeschiedenen Schichten vermag der Wascheffekt jedoch nicht in vollem Umfang zu befriedigen.

**[0024]** Die EP-A 616 998 bezieht zur kristallisativen Reinigung von Rohacrylsäureschmelze zwar die Möglichkeit einer Suspensionskristallisation mit ein, eine Waschung der abgetrennten Suspensionskristalle von anhaftender Restschmelze wird jedoch nicht in Betracht gezogen. Statt dessen wird eine Kombination mit statischen Kristallisationsstufen empfohlen, was wegen der damit in notwendiger Weise einhergehenden Mehrstufigkeit der Verfahrensweise nicht zu befriedigen vermag.

**[0025]** Bei den Suspensionskristallisationsverfahren wird in der Regel durch Kühlung der die Verunreinigungen enthaltenden Ausgangsschmelze eine Kristallsuspension erzeugt, die aus einem geringeren Verunreinigungsgehalt aufweisenden Kristallen und einem höheren Verunreinigungsgehalt aufweisender Restschmelze besteht. Dabei können die Feststoffkristalle unmittelbar in Suspension befindlich wachsen oder sich als Schicht auf einer gekühlten Wand abscheiden, von der sie anschließend abgekratzt und in der Restschmelze resuspendiert werden. D. h., die Feststoffbildung kann in gekühlten Rührkesseln, in Kratzkühlern oder in Scheibenkristallisatoren durchgeführt werden, wie sie z. B. in Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985) Nr. 2, S. 91-102 beschrieben sind.

**[0026]** Die anschließend erforderliche Abtrennung der Restschmelze vom Kristallinat kann zunächst rein mechanisch durch Abpressen, Filtrieren und/oder Zentrifugieren erfolgen (vgl. z. B. Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985) Nr. 2, S. 91-102).

**[0027]** Nachteilig an einer solchen Verfahrensweise mit rein mechanischer Trennung von Kristallinat und Restschmelze ist, daß aufgrund der am Kristallinat haftend verbleibenden Restschmelze die in einem Trennschritt erzielbare Reinigungswirkung im Fall von Rohacrylsäureschmelzen nicht zu befriedigen vermag.

**[0028]** In der älteren Anmeldung DE-A 199 26 082 wird daher empfohlen, das mechanisch abgetrennte Acrylsäuresuspensionskristallinat nachträglich zusätzlich mit einer Acrylsäure enthaltenden Waschflüssigkeit zu waschen, wobei als Waschflüssigkeit vorzugsweise eine Acrylsäureschmelze verwendet wird, deren Gewichtsanteil an von Acrylsäure verschiedenen Verunreinigungen geringer als der entsprechende Verunreinigungsgehalt das zu waschenden, mechanisch abgetrennten Suspensionskristallinates ist.

**[0029]** Nachteilig an der in der DE-A 199 26 082 angewandten Waschweise ist, daß ihre Reinigungswirkung nicht in vollem Umfang zu befriedigen vermag. Dies ist vermutlich insbesondere darauf zurückzuführen, daß der bewirkte Kontakt zwischen zu waschenden Kristallen und Waschflüssigkeit nicht voll zu befriedigen vermag.

**[0030]** Es ist nun allgemein bekannt, daß bei einem Suspensionskristallinatbrei eine Trennung von Suspensionskristallinat und Restschmelze auch entweder ausschließlich oder nach einer mechanisch erfolgten Teilabtrennung von Restschmelze mittels einer geeigneten Waschflüssigkeit in einer sogenannten Waschkolonne vorgenommen werden kann, in der die Waschflüssigkeit zu den Suspensionskristallen im Gegenstrom geführt wird.

**[0031]** Prinzipiell unterscheidet man (vgl. Fig. 1 bis 4) die Waschkolonnetypen in solche mit erzwungenem Transport des Suspensionskristallinates und solche mit einem Schwerkraft-Transport der Suspensionskristalle (eine ausführliche Beschreibung der unterschiedlichen Waschkolonnetypen findet sich u. a. in Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985) Nr. 91-102, in Chemical Engineering Science Bd. 50, Nr. 17, S. 2712 bis 2729, 1995, Elsevier Science Ltd., in Applied Thermal Engineering Bd. 17, Nr. 8-10, S. 879-888, 1997, Verlag Elsevier Science Ltd. und den in den vorgenannten Literaturstellen aufgeführten Literaturzitaten).

**[0032]** Innerhalb der Waschkolonne werden die Suspensionskristalle entweder von oben nach unten oder von unten nach oben transportiert. Die Waschflüssigkeit wird in der Waschkolonne im Gegenstrom zu den Suspensionskristallen geführt. In den älteren Schriften DE-A 196 26 839, DE-A 197 40 252, DE-A 198 29 477, DE-A 198 32 962, DE-A 198 33 049 und DE-A 198 38 845 wird als zu verwendende Waschflüssigkeit für Rohacrylsäuresuspensionen u. a. Wasser oder wäßrige Acrylsäure empfohlen. Nachteilig an diesen Waschflüssigkeiten ist jedoch, daß einerseits ihre Reinigungswirkung nicht voll zu befriedigen vermag und sie andererseits erhebliche Acrylsäureverluste bedingen.

**[0033]** Alternativ zur vorgenannten Verfahrensweise kann man auch die am Ende ihrer Transportstrecke in der Waschkolonne gereinigt ankommenden Suspensionskristalle aufschmelzen (am gegenüberliegenden Teil der Waschkolonne wird die Mutterlauge entnommen), nur eine Teilmenge der dadurch anfallenden gereinigten Schmelze entnehmen und die Restmenge der gereinigten Schmelze als Waschschemelze in die Waschkolonne rückführen und zwar im Gegenstrom zu den der Waschkolonne zugeführten Suspensionskristallen (in dieser Schrift sollen solchermaßen betriebene Waschkolonnen im engeren Sinn als Waschschemelze-Waschkolonnen bezeichnet werden). Dabei kann es je nach materieller Beschaffenheit der in der Waschkolonne zu behandelnden Kristallsuspension entweder aufgrund aller oder aber nur aufgrund einiger der verschiedenen nachfolgend aufgelisteten Mechanismen zu einer Reinigungswirkung kommen:

- Verdrängen der Restschmelze (Mutterlauge) durch die Waschschemelze,

- Abwaschen der an den Suspensionskristallen anhaftenden Schicht Restschmelze durch die Waschschmelze,
- Diffusionswäsche von wenig/nicht durchströmten Bereichen zwischen (z. B. großflächig aufeinanderliegenden) Suspensionskristallen mit Waschschmelze,
- Auskristallisieren der in die Waschkolonnen rückgeführten Waschschmelze an den im Gegenstrom geführten Suspensionskristallen,
- Schwitzen der Suspensionskristalle im Kontakt mit der Waschschmelze,
- adiabatisches Umkristallisieren der Suspensionskristalle im Kontakt mit der Waschschmelze.

5

[0034] Die letzten drei der vorgenannten Reinigungsmechanismen sollen hier als "Extrareinigungsmechanismen" bezeichnet werden.

10

[0035] Gemäß Chemical Engineering Science Bd. 50, Nr. 17, S. 2717-2729, 1995, Elsevier Science Ltd. hängt der Beitrag der individuellen Reinigungsmechanismen u. a. von der Kontaktzeit zwischen den Suspensionskristallen und der Waschschmelze sowie von der Morphologie und Zusammensetzung der Suspensionskristalle ab. Prinzipiell kann keiner der vorgenannten Reinigungsmechanismen ausgeschlossen werden, weil die Schmelztemperatur der gereinigten Kristalle infolge der geringeren Schmelzpunktniedrigung durch Verunreinigungen höher liegt als die Temperatur der noch nicht "gewaschenen" Kristalle, die im wesentlichen der Gleichgewichtstemperatur der Rohacrylsäuresuspension entspricht.

15

[0036] Bei Schwerkraft-Waschschmelze-Waschkolonnen erfolgt der Transport der Suspensionskristalle längs der Waschkolonnen durch die Schwerkraft gegen die eine geringere Massendichte aufweisende und deshalb spezifisch leichtere (und daher in der Waschkolonnen aufsteigende) Waschschmelze. Ein sich langsam drehender Rührer (üblicherweise < 0,035 Umdrehungen je Sekunde) erstreckt sich häufig über die gesamte Schwerkraft-Waschschmelze-Waschkolonnen und dient dazu, Agglomeration und/oder Kanalbildung im sich abwärts bewegendem Kristallbett zu verhindern. Die Verweilzeit der Suspensionskristalle in einer Schwerkraft-Waschschmelze-Waschkolonnen beträgt 1 h (der Unterschied in der Massendichte zwischen flüssiger und fester Phase ist in der Regel  $\leq 15\%$ ). Ferner beträgt der geringste Porositätsgrad innerhalb des Kristallbetts in einer Schwerkraft-Waschschmelze-Waschkolonnen normalerweise  $> 0,45$ , oft  $\leq 0,65$ . Die Mutterlauge verläßt die Schwerkraft-Waschschmelze-Waschkolonnen normalerweise über einen Überlauf. Der Vorteil einer Schwerkraft-Waschschmelze-Waschkolonnen besteht darin, daß ihre langen Verweilzeiten der Kristalle im besonderen Umfang die Extrareinigungsmechanismen zur Anwendung bringen. Ein Schwachpunkt der Schwerkraft-Waschschmelze-Waschkolonnen besteht gemäß Applied Thermal Engineering Bd. 17, Nr. 8-10, S. 879-888, 1997, Elsevier Science Ltd. im Bedarf relativ großer Kristalle.

20

25

30

[0037] Bei Waschschmelze-Waschkolonnen mit erzwungenem Transport des Suspensionskristallbetts unterscheidet man in Druckkolonnen (auch Hydraulikkolonnen genannt), bei denen der Transport der Kristalle und der Waschschmelze z. B. durch Pumpen von außen bewirkt und die Mutterlauge in der Regel über Filter aus der Waschkolonnen gepreßt wird, und in mechanische Kolonnen mit mechanischen zwangsfördereinrichtungen für das Kristallbett wie speziellen Stempelpressen, Rührern, Schnecken, Wendeln oder Spiralen. Mechanische Waschschmelze-Waschkolonnen eignen sich insbesondere für die Reinigung von an Restschmelze armen Kristallsuspensionen.

35

[0038] Waschschmelze-Waschkolonnen mit erzwungenem Transport des Kristallbetts sind durch sehr viel kürzere Verweilzeiten der Kristalle in der Waschkolonnen als im Fall einer Schwerkraft-Waschschmelze-Waschkolonnen gekennzeichnet. Sie beträgt  $\leq 30$  min. und liegt in der Regel bei 10 bis 15 min. Ferner beträgt der geringste Porositätsgrad (= Porenvolumen/Gesamtvolumen) innerhalb des Kristallbetts einer Waschschmelze-Waschkolonnen mit erzwungenem Transport normalerweise  $\leq 0,45$ . Gemäß Chemical Engineering Science Bd. 50, Nr. 17, S. 2717-2729, 1995, Elsevier Science Ltd. sind in Waschschmelze-Waschkolonnen mit erzwungenem Transport die Verweilzeiten der Kristalle zu kurz, um die Extrareinigungsmechanismen mit signifikanter Wahrscheinlichkeit eintreten zu lassen.

40

[0039] Aus der JP-A 7-82210 ist ein Verfahren zur kristallisativen Reinigung von Rohacrylsäure bekannt, bei der zunächst aus der Rohacrylsäureschmelze im Beisein von Wasser durch Einwirkung von Kälte eine Rohacrylsäuresuspension erzeugt wird, wobei das Beisein von Wasser den Zweck verfolgt, die erforderliche Kälte durch Verdampfungskühlung zu erzeugen. Lediglich beiläufig wird in der JP-A 7-82210 bemerkt, daß das Beisein des Wassers die Ausbildung der Acrylsäurekristalle dahingehend beeinflußt, daß besonders große Kristalle erwachsen.

45

[0040] Abschließend erfolgt in der JP-A 7-82210 eine Reinigungsbehandlung der erzeugten Rohacrylsäuresuspension mittels einer Schwerkraft-Waschschmelze-Waschkolonnen. Die in der JP-A 7-82210 mit einer Reinigungsstufe erzielte Reinigungswirkung vermag zwar zu befriedigen, nicht jedoch die erzielte Raum-Zeit-Ausbeute. Vermerkt wurde in der JP-A 7-82210 auch, daß sich das Beisein des Wassers bei der Erzeugung der Rohacrylsäuresuspension auf die Reinheit der in der Schwerkraft-Waschschmelze-Waschkolonnen gewaschenen Acrylsäurekristalle vorteilhaft auswirkt. Die Anwendung einer Schwerkraft-Waschschmelze-Waschkolonnen wird auch in der EP-A 730 893 empfohlen.

50

[0041] Die WO 99/06348 empfiehlt für eine befriedigende kristallisative Reinigung von Rohacrylsäure in einer Reinigungsstufe (insbesondere für eine befriedigende Abtrennung der Verunreinigungen Propionsäure und/oder Essigsäure) der Rohacrylsäure zunächst eine polare organische Substanz zuzusetzen, anschließend durch Einwirkung von Kälte eine Rohacrylsäuresuspension zu erzeugen und diese in einer mechanischen Waschschmelze-Waschkolonnen zu waschen.

55

[0042] Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist es, daß sie des Zusatzes eines polaren organischen Lösungsmittels zur Rohacrylsäure bedarf.

60

[0043] Aus einem Aufsatz von M. Nienoord, G. J. Arkenbout und D. Verdoes über "Experiences with the TNO-Hydraulic Wash Column" auf dem 4. BIWIC 94/Bremen International Workshop for Industrial Crystallization, Bremen, 8th-9th September 1994 at the University Bremen, Ed.: J. Ulrich, ist bekannt, daß hydraulische Waschschmelze-Waschkolonnen prinzipiell zur Reinigung von Acrylsäuresuspensionen geeignet sind. Über die Zusammensetzung der Acrylsäuresuspension sowie über deren Herstellung enthält das vorgenannte Literaturzitat jedoch keine Angaben.

65

[0044] Angesichts des vorgenannten Standes der Technik bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein verbessertes Verfahren zur Reinigung von Rohacrylsäureschmelzen zur Verfügung zu stellen, das einerseits bereits in einer Reinigungsstufe Acrylsäuren in erhöhter Reinheit und mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute zur Verfügung zu stellen ver-

mag und andererseits insbesondere für eine befriedigende Abtrennung von Propion- und/oder Essigsäure keines Vorabzusatzes eines polaren organischen Lösungsmittels zur Rohacrylsäure bedarf.

[0045] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Reinigung einer Rohacrylsäureschmelze, die, bezogen auf ihr Gewicht, in das in der Rohacrylsäureschmelze enthaltene Wasser nicht mit eingerechnet wird,

- 5  $\geq 80$  Gew.-% Acrylsäure  
und als von Acrylsäure verschiedene Verunreinigungen wenigstens  
 $\geq 100$  Gew.-ppm Essigsäure und  
 $\geq 10$  Gew.-ppm Propionsäure  
enthält, bei dem man die Rohacrylsäureschmelze unter Einwirkung von Kälte in eine aus Acrylsäurekristallen und Restschmelze bestehende Rohacrylsäuresuspension überführt, wobei der Gewichtsanteil der Acrylsäurekristalle an von Acrylsäure verschiedenen Verunreinigungen kleiner und der Gewichtsanteil der Restschmelze an von Acrylsäure verschiedenen Verunreinigungen größer ist als der Gewichtsanteil der Rohacrylsäureschmelze an von Acrylsäure verschiedenen Verunreinigungen, von der Rohacrylsäuresuspension gegebenenfalls einen Teil der Restschmelze mechanisch abtrennt und die Acrylsäurekristalle der verbliebenen Rohacrylsäuresuspension in einer Waschkolonne von verbleibender Restschmelze befreit, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- a) die Erzeugung der Acrylsäurekristalle der Rohacrylsäuresuspension im Beisein von 0,20 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der in der Rohacrylsäureschmelze enthaltenen Menge an Acrylsäure, an Wasser erfolgt,
- b) die Waschkolonne eine Waschkolonne mit erzwungenem Transport der Acrylsäurekristalle ist und
- 20 c) als Waschflüssigkeit die Schmelze von in der Waschkolonne gereinigten Acrylsäurekristallen verwendet wird.

[0046] Grundsätzlich ist das erfindungsgemäße Verfahren für alle in dieser Schrift genannten Rohacrylsäuren geeignet.

- [0047] Dabei kann in allen Fällen die Erzeugung der Acrylsäurekristalle der Rohacrylsäuresuspension im Beisein von 0,20 bis 10 Gew.-% oder von 0,40 bis 8 Gew.-%, oder von 0,60 bis 5 Gew.-%, oder von 0,60 bis 3 Gew.-%, oder von 0,60 bis 2 Gew.-%, oder von 0,75 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der in der Rohacrylsäure enthaltenen Menge an Acrylsäure, an Wasser erfolgen.

- [0048] Dabei kann die Rohacrylsäure bereits bewußt so hergestellt worden sein, daß sie diese Wassermenge bereits herstellungsbedingt enthält. Üblicherweise ist Rohacrylsäure herstellungsbedingt jedoch im wesentlichen oder vollständig frei an Wasser. In diesen Fällen, oder in Fällen, in denen die herstellungsbedingt in der Rohacrylsäure enthaltene Wassermenge nicht zu befriedigen vermag, kann erfindungsgemäß vor Herstellung der Rohacrylsäuresuspension durch Zusatz von Wasser selbstredend auf den gewünschten Wassergehalt ergänzt werden.

- [0049] Bei der Herstellung der erfindungsgemäß erforderlichen Rohacrylsäuresuspension können die Feststoffkristalle unmittelbar in Suspension befindlich erzeugt werden. Selbstverständlich können sie aber auch als Schicht auf einer gekühlten Wand abgeschieden werden, von der sie anschließend abgekratzt und in der Restschmelze resuspendiert werden.

- [0050] D. h., die Feststoffbildung kann erfindungsgemäß in gekühlten Rührkesseln, in Kratzkühlern oder in Scheibenkristallisatoren durchgeführt werden, wie sie z. B. in Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985) Nr. 2, S. 91-102, beschrieben sind.

- [0051] Ganz generell kommen für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Rohacrylsäuresuspension alle Suspensionskristallisatoren in Betracht, die in den in dieser Schrift als Stand der Technik aufgeführten Schriften genannt sind.

- [0052] Insbesondere können als Suspensionskristallisatoren die nachfolgenden Suspensionskristallisatoren der nachfolgenden Firmen eingesetzt werden:

Suspensionskristallisator	Firma
45 Kühleibenkristallisator	Goudsche Machinefabrik BV, (NL)
Kühlschabkristallisator	Richard M. Armstrong (Schottland)
Zwangsumlaufkristallisator mit außenliegendem Wärmeüberträger	Swenson, Messo Chemietechnik (DE u. SE)

- [0053] In der Regel weisen die Acrylsäurekristalle der erfindungsgemäß zu erzeugenden Rohacrylsäuresuspension eine quaderförmige Geometrie auf. Die Verhältnisse der Abmessungen der vorgenannten geometrischen Körper sind dabei häufig wie folgt: L (Länge) : B (Breite) : H (Höhe) = 1 bis 5 : 1 : 1. Die Länge L liegt häufig bei 10 bis 100  $\mu\text{m}$ , vielfach bei 100 bis 400  $\mu\text{m}$ .

- 55 [0054] Als erfindungsgemäß geeignete Waschschmelze-Waschkolonnen können sowohl Hydraulische Waschkolonnen (z. B. jene des Instituts TNO in Apeldoorn, Niederlande (vgl. Applied Thermal Engineering Bd. 17, Nr. 8-10, S. 879-888, 1997, oder Chemical Engineering Science Bd. 50, Nr. 17, S. 2717-2729, 1995, Elsevier Science Ltd., oder 4. BIWIC 94/Bremen International Workshop for Industrial Crystallization, Bremen, 8th-9th September 1994 at the University Bremen, Ed.: J. Ulrich, oder Trans. I. Chem. E, Vol. 72, Part A, Sept. 1994, S. 695 bis 702 und Applied Thermal Engineering Vol. 17, Nos. 8-10, S. 879-888, 1997, Elsevier Science Ltd.)) als auch Mechanische Waschkolonnen (z. B. jene der Fa. Niro, Process Technology B. V., Hertogenbosch, Niederlande) verwendet werden.

- [0055] Ganz generell können erfindungsgemäß alle jene Waschschmelze-Waschkolonnen mit erzwungenem Transport der Acrylsäurekristalle verwendet werden, die in den in dieser Schrift als Stand der Technik zitierten Schriften genannt sind. Beispielförmig genannt seien die Schriften Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985) Nr. 2, S. 91-102 und Chem.-Ing.-Tech. 63 (1991), Nr. 9, S. 881-891 sowie die WO 99/6348.

- 65 [0056] Erfindungsgemäß günstig sind vor allem auch jene Waschschmelze-Waschkolonnen mit erzwungenem Transport, die in Patenten von TNO bzw. Niro beschrieben sind (vgl. z. B. EP-A 97405, US-A 4735781, WO 98/27240, EP-A 305 316 und US-A 4787985). Dabei ist es erfindungsgemäß unbeachtlich, daß die TNO- und Niro-Systeme häufig pri-

mär auf den Entzug von Wasser aus Lebensmittel-Flüssigkeiten ausgerichtet sind.

[0057] Die erfindungsgemäß zu erzeugende Rohacrylsäuresuspension kann mit einem Acrylsäurekristallgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Rohacrylsäuresuspension, von 10 bis 80 Gew.-%, häufig 20 bis 60 Gew.-% und vielfach 30 bis 50 Gew.-% erzeugt werden.

[0058] Die so erzeugten Rohacrylsäuresuspensionen können entweder als solche oder erst nachdem man einen Teil der in ihnen enthaltenen Restschmelze mechanisch entfernt hat, dem erfindungsgemäßen Waschkolonnenverfahren unterworfen werden. Geeignete Mittel zur mechanischen Separation der Kristallphase sind Pressen, Siebe, Zentrifugen und Filter. Beispielsweise können Bandfilter, Trommelfilter, Seiherschnecken und Bogensiebe angewendet werden. Selbstverständlich eignen sich auch Dekantier- und Sedimentationstechniken. Häufig erfolgt die mechanische Separation der Kristallphase aus der Rohacrylsäuresuspension erfindungsgemäß derart, daß die Kristallphase noch tropfnaß mit Restschmelze behaftet ist. Dabei kann die von der Rohacrylsäuresuspension separierte Acrylsäurekristallphase noch 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Acrylsäurekristallphase und Restschmelze, an Restschmelze enthalten. Zur erfindungsgemäßen Weiterreinigung solcher tropfnassen Acrylsäurekristallphasen eignen sich insbesondere mechanische Waschschemelze-Waschkolonnen.

[0059] Erfindungsgemäß wesentlich ist, daß es zur Erzielung einer befriedigenden Reinigungswirkung nicht erforderlich ist, wie vorstehend eine mechanisch abgetrennte Kristallphase vor ihrer Weiterreinigung in einer Waschschemelze-Waschkolonne mit erzwungenem Transport einer Resuspendierung zu unterwerfen, wie es beispielsweise die WO 98/25889 empfiehlt. Selbstverständlich könnte eine solche Resuspendierung aber vor der Anwendung des erfindungsgemäßen Waschkolonnenreinigungsschrittes durchgeführt werden.

[0060] Häufig wird der erfindungsgemäße Waschschemelze-Waschkolonnen-Reinigungsschritt so durchgeführt, daß die Differenz zwischen der Temperatur der der Waschkolonne zugeführten Rohacrylsäuresuspension und der in die Waschkolonne rückgeführten Waschschemelze (die sogenannte Differenztemperatur) 2 bis 15°C, häufig 2 bis 10°C oder 2 bis 4°C beträgt.

[0061] Erfindungsgemäß überrascht, daß trotz der sehr viel geringeren Verweilzeit der Acrylsäurekristalle von häufig 5 bis 25, oft 10 bis 15 und vielfach 12-14 Minuten in den erfindungsgemäß anzuwendenden Waschschemelze-Waschkolonnen mit Zwangstransport eine Reinigungswirkung erzielt wird, die jener in einer Schwerkraft-Waschschemelze-Waschkolonne gleichkommt. Dies wird auf die besondere Kristallbeschaffenheit der Acrylsäurekristalle zurückgeführt, die diese aufgrund ihrer Erzeugung im Beisein von Wasser aufweisen. Darüber hinaus scheint gereinigte Acrylsäure aus solchen Kristallen insbesondere die darin eingeschlossene Essig- und/oder Propionsäure auf besondere und besonders wirksame Weise geradezu herauszuextrahieren, was für den ausgezeichneten Erfolg der erfindungsgemäßen Verfahrensweise gleichfalls ursächlich sein dürfte.

[0062] Erfindungsgemäß von Bedeutung ist, daß das erfindungsgemäße Verfahren vorab der Herstellung der Rohacrylsäure keines Zusatzes einer polaren organischen Substanz zur Rohacrylsäure bedarf, wie es die WO 99/06348 als zwingend erforderlich erachtet.

[0063] Selbstverständlich kann die erfindungsgemäße Verfahrensweise aber auch mit der Verfahrensweise der WO 99/6348 kombiniert angewendet werden. In diesem Fall erfolgt die Herstellung der Rohacrylsäuresuspension sowohl im Beisein von Wasser als auch nach Zusatz einer polaren organischen Flüssigkeit zur zu reinigenden Rohacrylsäure.

[0064] Natürlich kann das erfindungsgemäße Verfahren auch so durchgeführt werden, daß die erfindungsgemäß zu waschende Rohacrylsäuresuspension das Ergebnis einer fraktionierten Kristallisation, z. B. einer fraktionierten Suspensionskristallisation, ist.

[0065] Erfindungsgemäß wesentlich ist aber, daß eine solche Fraktionierung für einen guten Reinigungserfolg nicht unabdingbar ist.

[0066] Selbstverständlich kann die erfindungsgemäß erforderliche Kristallisation durch indirekte Kühlung, z. B. Mantelkühlung und/oder durch direkte Kühlung (z. B. Verwendung eines Kühlmittels wie CO<sub>2</sub> und/oder Propan und/oder Verdampfen von Wasser) bewirkt werden.

[0067] Besonders vorteilhaft ist es, das erfindungsgemäße Verfahren auf eine Rohacrylsäure anzuwenden, die nach der in der DE-A 199 09 923 offenbarten Verfahrensweise erzeugt wird.

[0068] Natürlich kann die erfindungsgemäße Verfahrensweise auch mehrfach nacheinander angewendet werden. Auch ist es möglich, die beim erfindungsgemäßen Verfahren der Waschkolonne entnommene Restschmelze (Mutterlauge) in den Prozeß der Polyacrylsäureherstellung rückzuführen, wie es in der Literatur verschiedentlich empfohlen wird.

[0069] Als Material empfiehlt sich für die erfindungsgemäß einzusetzenden Waschkolonnen Edelstahl, insbesondere Edelstahl der Sorte 1.4571.

[0070] Die der Waschkolonne entnommene Reinschmelze wird in an sich bekannter Weise durch Zusatz von Polymerisationsinhibitoren polymerisationsinhibiert. Bei besonders hoher Reinheit der in der Rohacrylsäuresuspension befindlichen Acrylsäurekristalle wird bereits zu deren Aufschmelzen in an sich bekannter Weise Polymerisationsinhibitor zugesetzt.

[0071] Der geringste Porositätsgrad innerhalb des Kristallbetts in der erfindungsgemäß zu verwendenden Waschschemelze-Waschkolonne beträgt im Normalfall  $\leq 0,45$ , häufig 0,15 bis 0,35.

[0072] Wird erfindungsgemäß eine hydraulische Waschschemelze-Waschkolonne eingesetzt (geeignet wäre eine solche gemäß EP-A 398 437 bzw. US-A 4,735,781), liegt der hydraulische Druck in der Regel bei 0,1 bis 10 bar, häufig bei 1 bis 3 bar. Erfindungsgemäß können auch gepulste Waschkolonnen eingesetzt werden. Prinzipskizzen einiger erfindungsgemäßer Waschschemelze-Waschkolonnen zeigen die Fig. 2 bis 4 (Fig. 2 = hydraulischer Kristallbett-Transport, Abb. 3, 4 = mechanischer Bett-Transport und Abb. 1 = gravitativer Bett-Transport).

[0073] Generell haben die Ziffern der Figuren die nachfolgende Bedeutung:



## Bezugszeichenliste

- 1 Suspension
- 2 Restschmelze (Mutterlauge)
- 5 3 Produkt (geschmolzenes Reinkristallinat)
- 4 Unreine Restschmelze
- 5 Bewegtes Kristallbett
- 6 Waschflüssigkeit(schmelze)
- 7 Waschkolonne
- 10 8 Suspensionspumpe
- 9 Wärmeübertrager zum Schmelzen der Kristalle
- 10 Regelventil zum Einstellen des Mengenverhältnisses Waschflüssigkeit(schmelze)/Produkt
- 11 Umlaufpumpe des Schmelzkreislafs
- 12 Schmelzkreislaf
- 15 13 Rührer
- 14 Filterrohr
- 15 15 Filter
- 16 Rotierendes Messer zur Resuspendierung der gewaschenen Kristalle
- 17 Oszillierender Kolben mit filtrierender Stirnfläche und Restschmelzeablauf
- 20 18 Schrägblattrotor für den Transport des Kristallbetts
- 19 Zylindrischer Verdränger

## Beispiele

- 25 [0074] Wie in Beispiel 1 der DE-A 199 09 923 werden 1800 g/h einer Rohacrylsäure der nachfolgenden Zusammensetzung erzeugt:

	Acrylsäure	97,3 Gew.-%
	Essigsäure	0,8 Gew.-%
30	Propionsäure	200 Gew.-ppm
	Furfural	700 Gew.-ppm
	Maleinsäureanhydrid	40 Gew.-ppm
	Benzaldehyd	200 Gew.-ppm
	Wasser	1,3 Gew.-%
35	Phenothiazin	150 Gew.-ppm

- 40 [0075] Die Rohacrylsäure wird einem Suspensionskristallisator zugeführt. Der Suspensionskristallisator ist ein Kühleisichenkristallisator (100 l Innenvolumen). Die Kristallisationswärme wird über die Kühlflächen des Behälters abgeführt. Die Gleichgewichtstemperatur der Restschmelze beträgt 11,1°C. Die bei der Kristallisation erzeugte Rohacrylsäure-resuspension (Feststoffgehalt ca. 30 Gew.-%) wird in voneinander unabhängigen Versuchen

- 45 a) in einer Schwerkraft-Waschschmelze-Waschkolonne gewaschen;  
 b) in einer hydraulischen Waschschmelze-Waschkolonne gewaschen;  
 c) auf einer Zentrifuge (800-fache Erdbeschleunigung) bei einer Schleuderzeit von 30 sec diskontinuierlich in Kristalle und Mutterlauge getrennt. Die Kristalle werden anschließend mit aufgeschmolzenem (zuvor gewaschenem) Kristallinat (im Massenverhältnis "1 Teil Waschmittel auf 5 Teile Kristallinat") 30 sec lang bei 800-facher Erdbeschleunigung gewaschen.

- 50 [0076] Das Rücklaufverhältnis (Verhältnis von je Zeiteinheit entnommener Reinschmelzemenge zu je Zeiteinheit rückgeführter Waschschmelzemenge) und die Differenztemperatur der Waschkolonnen werden ca. identisch gewählt. Die Analyse der gewaschenen Kristalle ergibt für die Fälle a) bis c):

55	c):	Acrylsäure	99,8 Gew.-%	a) und b):
		Essigsäure	0,12 Gew.-%	Auf den Wegen a) und b) wird
		Propionsäure	45 Gew.-ppm	eine bessere Reinheit erhalten
		Furfural	28 Gew.-ppm	als auf dem Weg c); die
60		Maleinsäureanhydrid	1,6 Gew.-ppm	Ergebnisse längs der Wege a)
		Benzaldehyd	8 Gew.-ppm	und b) sind ununterscheidbar.
		Wasser	520 Gew.-ppm	Insbesondere erhält die
		Phenothiazin	6 Gew.-ppm	längs a) und b) zu gewinnende
65				kristalline Acrylsäure praktisch
				keine Essigsäure und praktisch
				keine Propionsäure mehr.

1. Verfahren zur Reinigung einer Rohacrylsäureschmelze, die, bezogen auf ihr Gewicht, in das in der Rohacrylsäureschmelze enthaltene Wasser nicht mit eingerechnet wird,  
 $\geq 80$  Gew.-% Acrylsäure  
 und als von Acrylsäure verschiedene Verunreinigungen wenigstens  
 $\geq 100$  Gew.-ppm Essigsäure und  
 $\geq 10$  Gew.-ppm Propionsäure  
 enthält, bei dem man die Rohacrylsäureschmelze unter Einwirkung von Kälte in eine aus Acrylsäurekristallen und Restschmelze bestehende Rohacrylsäuresuspension überführt, wobei der Gewichtsanteil der Acrylsäurekristalle an von Acrylsäure verschiedenen Verunreinigungen kleiner und der Gewichtsanteil der Restschmelze an von Acrylsäure verschiedenen Verunreinigungen größer ist als der Gewichtsanteil der Rohacrylsäureschmelze an von Acrylsäure verschiedenen Verunreinigungen, von der Rohacrylsäuresuspension gegebenenfalls einen Teil der Restschmelze mechanisch abtrennt und die Acrylsäurekristalle der verbliebenen Rohacrylsäuresuspension in einer Waschkolonne von verbliebener Restschmelze befreit, mit der Maßgabe daß
  - a) die Erzeugung der Acrylsäurekristalle der Rohacrylsäuresuspension im Beisein von 0,20 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der in der Rohacrylsäureschmelze enthaltenen Menge an Acrylsäure, an Wasser erfolgt,
  - b) die Waschkolonne eine Waschkolonne mit erzwungenem Transport der Acrylsäurekristalle ist und
  - c) als Waschflüssigkeit die Schmelze von in der Waschkolonne gereinigten Acrylsäurekristallen verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohacrylsäureschmelze, bezogen auf ihr Gewicht, in das in der Rohacrylsäureschmelze enthaltene Wasser nicht mit eingerechnet wird,  
 $\geq 80$  Gew.-% Acrylsäure,  
 $\geq 100$  Gew.-ppm bis  $\leq 15$  Gew.-% Essigsäure,  
 $\geq 10$  Gew.-ppm bis  $\leq 5$  Gew.-% Propionsäure  
 bis zu 5 Gew.-% niedermolekulare Aldehyde,  
 bis zu 3 Gew.-% Polymerisationsinhibitoren und  
 0 bis 5 Gew.-% Acrylsäure-Oligomere  
 enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohacrylsäureschmelze, bezogen auf ihr Gewicht, in das in der Rohacrylsäureschmelze enthaltene Wasser nicht mit eingerechnet wird,  
 $\geq 90$  Gew.-% Acrylsäure,  
 $\geq 100$  Gew.-ppm bis  $\leq 5$  Gew.-% Essigsäure,  
 $\geq 10$  Gew.-ppm bis  $\leq 2$  Gew.-% Propionsäure  
 bis zu 2 Gew.-% niedermolekulare Aldehyde,  
 bis zu 2 Gew.-% Polymerisationsinhibitoren und  
 0 bis 3 Gew.-% Acrylsäure-Oligomere (Michael-Addukte)  
 enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohacrylsäureschmelze, bezogen auf ihr Gewicht, in das in der Rohacrylsäureschmelze enthaltene Wasser nicht mit eingerechnet wird,  
 $\geq 95$  Gew.-% Acrylsäure,  
 $\geq 100$  Gew.-ppm bis  $\leq 3$  Gew.-% Essigsäure,  
 $\geq 10$  Gew.-ppm bis  $\leq 2$  Gew.-% Propionsäure  
 bis zu 2 Gew.-% niedermolekulare Aldehyde,  
 bis zu 2 Gew.-% Polymerisationsinhibitoren und  
 0 bis 2 Gew.-% Acrylsäure-Oligomere (Michael-Addukte)  
 enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzeugung der Acrylsäurekristalle der Rohacrylsäuresuspension im Beisein von 0,40 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der in der Rohacrylsäureschmelze enthaltenen Menge an Acrylsäure, an Wasser erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzeugung der Acrylsäurekristalle der Rohacrylsäuresuspension im Beisein von 0,60 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der in der Rohacrylsäureschmelze enthaltenen Menge an Acrylsäure, an Wasser erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzeugung der Acrylsäurekristalle der Rohacrylsäuresuspension im Beisein von 0,60 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der in der Rohacrylsäureschmelze enthaltenen Menge an Acrylsäure, an Wasser erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Differenztemperatur der Waschkolonne 2 bis 10°C beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine mechanische Waschkolonne verwendet wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine hydraulische Waschkolonne verwendet wird.

- Leerseite -

Fig. 1

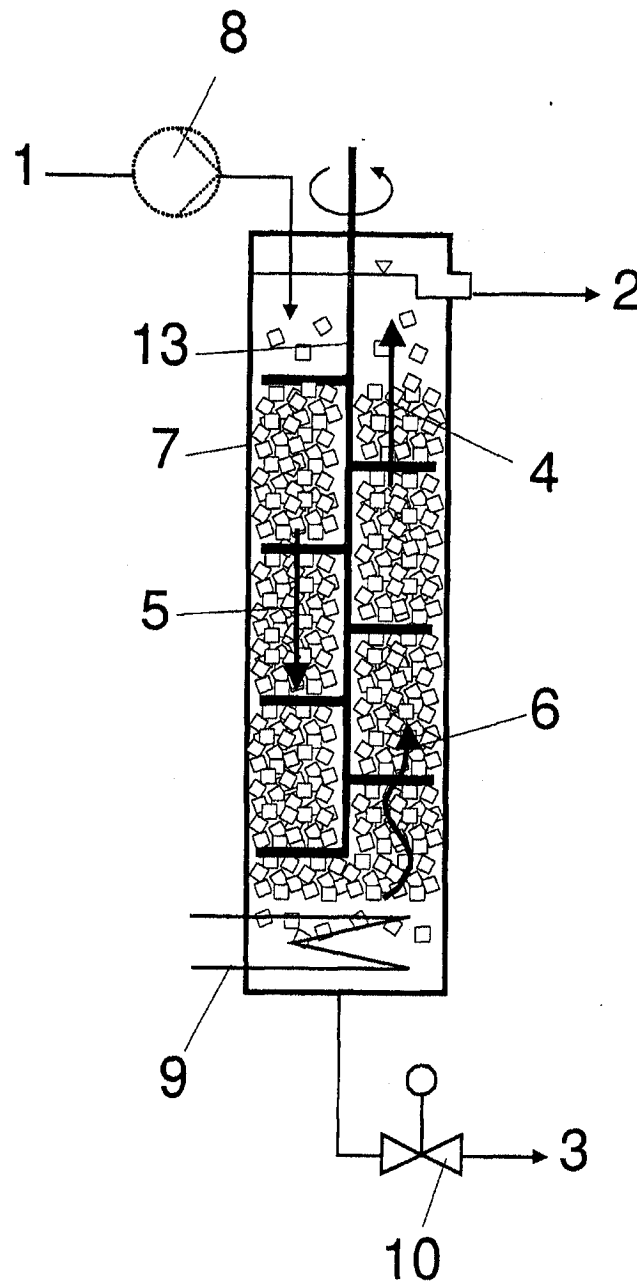


Fig. 2

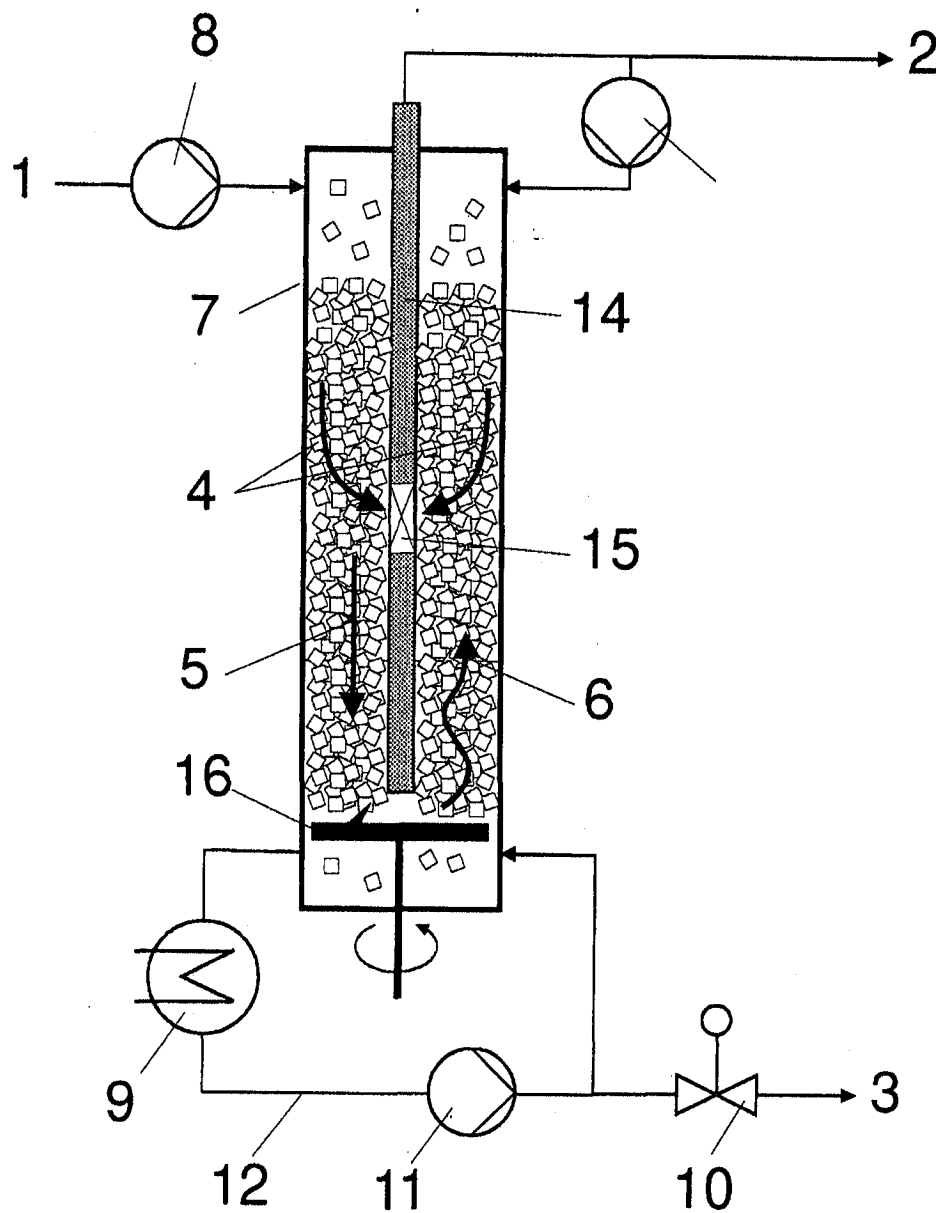


Fig. 3

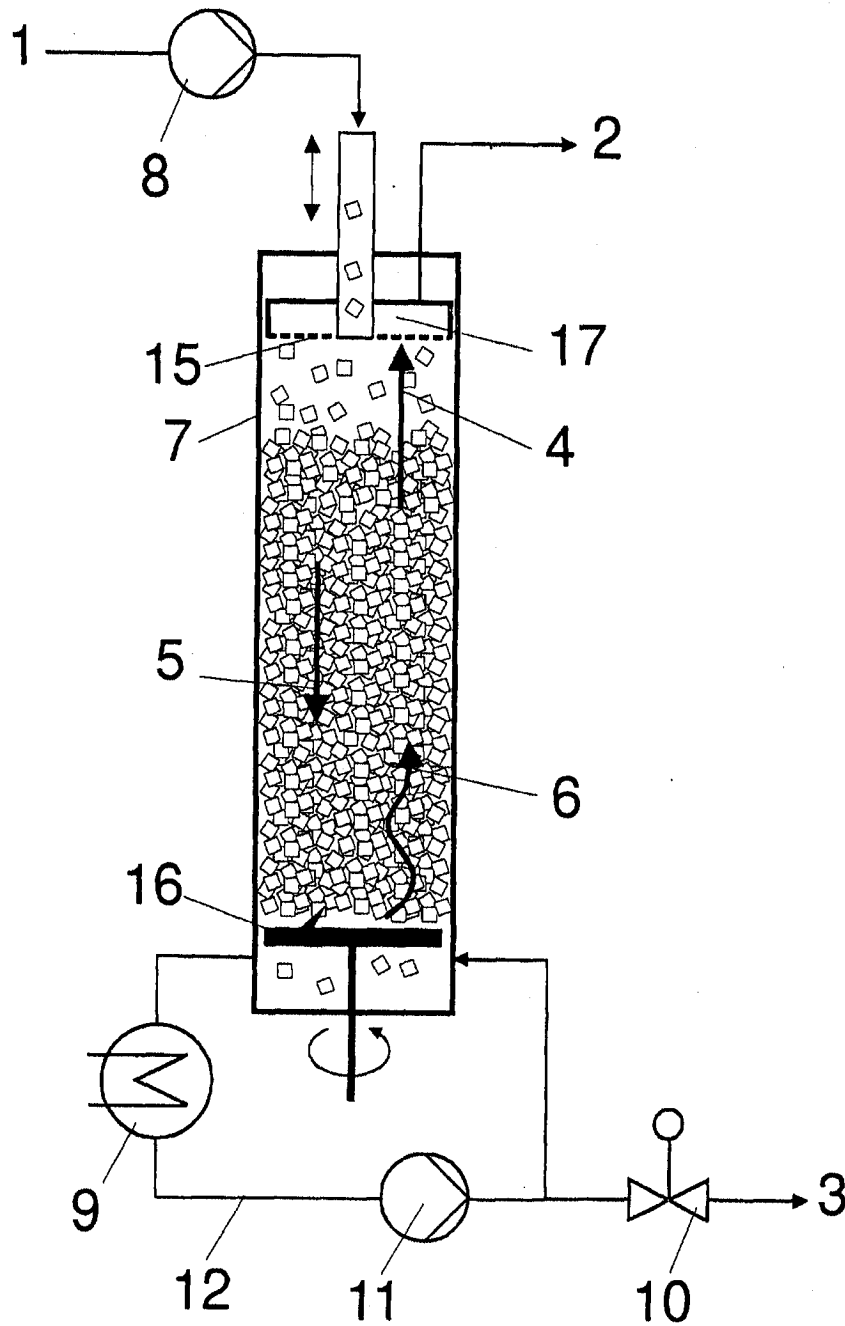


Fig. 4

